

004470403 WPI Acc No: 85-297281/48  
XRAM Acc No: C85-128604  
XRPX Acc No: N85-221297

Resol--based binder curable by electron beam radiation, etc. - contains aryl-onium or aryl-alkyl-onium salt of a complex fluoro acid as curing agent

Patent Assignee: (RUTG) RUETGERSWERKE AG  
Author (Inventor): ADOLPHS P; GARDZIELLA A; HELLINEK K  
Number of Patents: 004  
Number of Countries: 008

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
DE 3418477	A	851121	8548	(Basic)
EP 168065	A	860115	8603	
EP 168065	B	870121	8703	
DE 3560061	G	870226	8709	

Priority Data (CC No Date): DE 3418477 (840518)

Applications (CC, No, Date): EP 85200321 (850306)

Language: German

EP and/or WO Cited Patents: DE 3317570; GB 1329888

Designated States

(Regional): BE; CH; DE; FR; IT; LI; LU; NL

Filing Details: EP0168065

Abstract (Basic): DE 3418477

Binder (I) comprises a resole and 0.5-5 wt%, on the resole, of an aryl or arylalkyl onium (e.g., diazonium, iodonium, phosphonium, sulphonium) salt of a complex fluoro acid (e.g., HPF<sub>6</sub>, HBF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>).

Prepn. of flat shaped articles by hardening a (I) through irradiation with electron beams, X-rays, or gamma rays.

USE/ADVANTAGE - Prepn. of e.g., abrasive layers on a support, grinding discs, distributor discs, refractories, C materials, up to 10 mm thick. (I) is storage-stable in dark, can be hardened in one stage, i.e., without subsequent heating to complete cure, although warming to 50-80 deg.C under vacuum to remove water produced on curing is necessary. @7pp Dwg.No.0/0@

Abstract (EP): 8703 EP 168065

Radiation curable binder system based on a phenolic resol resin, characterised in that it contains 0.5 to 5 weight percent, based on the resol, of an aryl or aryl-alkyl-onium salt of a complex fluoric acid. @3pp@

Derwent Class: A21; E14; L02; P61; A81; E11;

Int Pat Class: B24D-003/28; C08J-003/28; C08J-005/14; C08K-003/16; C08K-005/22; C08L-061/06; C09K-003/14

Derwent Registry Numbers: 1514-U



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11) Veröffentlichungsnummer:

0 168 065

A1

12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21) Anmeldenummer: 85200321.9

51) Int. Cl.: C 08 L 61/10

C 08 J 3/28

//C08J5/14, (C08L61/10,  
C08K5:49, 5:54, 5:55)

22) Anmelddatum: 06.03.85

30) Priorität: 18.05.84 DE 3418477

21) Anmelder: Rüterswerke Aktiengesellschaft  
Mainzer Landstrasse 217  
D-6000 Frankfurt a.Main 1(DE)

43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.01.86 Patentblatt 86/3

22) Erfinder: Jellinek, Karl, Dr.  
Mörikeweg 1  
D-5860 Iserlohn(DE)

34) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR IT LI LU NL

22) Erfinder: Gardziella, Arno, Dr.  
Rüdinghauser Berg 4  
D-5810 Witten(DE)

22) Erfinder: Adolfs, Peter, Dr.  
Seilerblick 19  
D-5860 Iserlohn(DE)

54) Strahlungshärtendes Bindemittel und Verfahren zur Herstellung flächiger Gebilde.

57) Strahlungshärtendes Bindemittel und Verfahren zur Herstellung flächiger Gebilde

Die Erfindung betrifft strahlungshärtende Bindemittel zur Herstellung von flächigen Gebilden. Die Bindemittel enthalten Phenolresol und ein Aryl- oder Alkylaryl- Oniumsalz einer komplexen Fluorsäure und werden durch Bestrahlung mit Elektronen-, Röntgen- oder Gammastrahlen gehärtet.

EP 0 168 065 A1

1

5

10 RÜTGESWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP -910-R

Patent anmeldung

15

Strahlungshärtendes Bindemittel und Verfahren zur  
Herstellung flächiger Gebilde

20 Die Erfindung betrifft strahlungshärtende Bindemittel  
auf Basis von Phenolresolen sowie ein Verfahren zur  
Herstellung von flächigen Gebilden durch Strahlungs-  
härtung dieser Bindemittel.

25 Flächige Gebilde sind flache Formteile, die aus  
Bindemitteln und Füll- und Zusatzstoffen hergestellt  
sind. Beispiele für derartige Gebilde sind Schleif-  
mittel auf Unterlage, Schleifscheiben, Trennscheiben,  
aber auch Feuerfeststoffe oder Kohlenstoffwerkstoffe mit  
Schichtstärken bis zu 10 mm. Die bevorzugten Binde-  
mittel für derartige Gebilde sind Phenolharze oder  
Phenolharz-Härter-Kombinationen, die durch thermische  
Behandlung gehärtet werden. Aus Gründen der Energie-

35

1 und auch Zeitersparnis wird angestrebt, unter Erhal-  
tung der vollen Lagerstabilität der Bindemittelsysteme  
die thermische Behandlung zu reduzieren oder gar ganz  
zu umgehen. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Strah-  
lungshärtung.  
5

10 Phenolharz-Systeme, die durch Strahlung gehärtet  
werden, sind aus der Drucktechnik bekannt. Bei dieser  
Anwendung hat man einerseits sehr dünne Schichten mit  
gleichmäßiger Schichtdicke und andererseits eine  
15 ebene, gut ausleuchtbare Oberfläche. Außerdem wird  
dabei nur das ungefüllte Harz gehärtet. All dies wurde  
für eine Strahlungshärtung der Phenolharze für not-  
wendig erachtet, da die Härtung über einen Ionen-  
mechanismus und nicht radikalisch verläuft.

20 Eine Schleifmittelzusammensetzung, die ein säure-  
härdbares Phenolresol und als Härtungskatalysator eine  
durch Lichteinwirkung freisetzbare organische Sulfon-  
säure enthält, ist aus DE 33 17 570 A1 bekannt. Die  
Schleifmittelzusammensetzung wird nach dem Trocknen  
25 mit Licht bestrahlt und danach durch Wärmeeinwirkung  
gehärtet. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß doch  
noch eine, wenn auch stark reduzierte thermische  
Härtung der Bindemittel notwendig ist. Darüber hinaus  
sind auch die gemäß diesem Verfahren gehärteten  
Bindemittelschichten relativ dünn.

30 Es bestand daher die Aufgabe, lagerstabile, strah-  
lungshärtende Bindemittel auf Basis von Phenolharz  
bereitzustellen, die in einem Verfahren zur Her-  
stellung flächiger Gebilde eingesetzt werden können.

1 und die zur Aushärtung auch bei Schichtdicken bis zu  
10 mm lediglich einer Bestrahlung bedürfen.

5 Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Bindemittel  
gemäß Anspruch 1 sowie ein Verfahren gemäß Anspruch 2.

10 Es wurde gefunden, daß Bindemittel aus einem Phenol-  
Resol und 0,5 bis 5 Gew.-% Aryl- oder Arylalkyl-  
Oniumsalz einer komplexen Fluorsäure, die bei dunkler  
Lagerung lagerstabil sind, beim Bestrahlen mit Elek-  
tronen-, Röntgen- oder Gammastrahlung innerhalb  
weniger Minuten in Schichtdicken bis zu 10 mm ge-  
härtet werden können. Diese Härtung erfolgt auch, wenn  
15 Füllstoff- oder schleifkornhaltige Massen, die die  
erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten, mit ausrei-  
chender Intensität bestrahlt werden. Dabei ist für die  
Härtung eine Temperatur unter 50°C ausreichend, wobei  
eine Temperaturerhöhung zu einer erhöhten Produktivi-  
tät führt. Bevorzugt erfolgt die Bestrahlung bei  
20 Raumtemperatur bzw. in einer betriebswarmen Apparatur,  
die das zu härtende Flächengebilde mit einer Geschwin-  
digkeit von bis zu 10 m/min durchläuft. Da jedoch der  
Härtungsprozeß auf einer Kondensationsreaktion beruht,  
muß das gebildete Wasser aus der gehärteten Masse  
25 entfernt werden. Dies erfolgt durch kurzzeitiges  
Erwärmen des gehärteten Produkts im Vakuum auf eine  
Temperatur von ca. 50 bis 80°C.

30 Phenol-Resole sind Kondensationsprodukte aus der  
alkalisch katalysierten Kondensation von Aldehyden mit  
Phenol, Resorcin, Kresol oder Xylenol. Besonders  
bevorzugt sind schwach alkalische bis neutrale oder

- 1 neutral eingestellte Phenol- Formaldehyd-Resole, die zusätzlich noch mit Furan- oder Epoxidharzen modifiziert sein können.
- 5 Die erfindungsgemäßen Härtungskatalysatoren sind Aryl- oder Arylalkyl-Oniumsalze (z.B. Diazonium-, Jodonium-, Phosphonium- und Sulfoniumsalze) einer komplexen Fluorsäure, wie z.B. der Hexafluorphosphor-, Tetrafluorbor- oder der Hexafluorkieselsäure.
- 10 Die Härtungskatalysatoren werden in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% (bezogen auf das wasserfreie Harz) mit dem Phenol-Resol oder seiner wässrigen Lösung sowie mit Schleifkorn oder Füllstoffen vermischt und getrocknet und bilden bei gegen Strahlung abgeschirmter Lagerung ein nahezu beliebig lange lagerbares Gemisch.
- 15 Als Strahlung dient Elektronenstrahlung oder energiereiche Strahlung wie Röntgen- oder Gammastrahlung.
- 20 Die Bestrahlungszeiten sind abhängig von der Strahlungsintensität und der -energie. Je kurzweiliger die Strahlung, umso schneller wird die Durchhärtung erreicht und umso dickere Harzschichten werden innerhalb weniger Minuten gehärtet.
- 25

Beispiel

- 30 Natronkraftpapier (zur Herstellung von Schleifpapier) mit einem Flächengewicht von 220 g/m<sup>2</sup> wird über Walzenauftrag mit einem Gemisch aus 100 Teilen eines wässrigen (Harzgehalt 75%) handelsüblichen säurehärt-

1 baren, mit einem Phenol-Formaldehyd-Verhältnis von  
1 : 2, mit Natronlauge kondensierten Phenolresols, 5  
Teilen einer 50%igen wäßrigen Lösung von Naphthyl-  
diazoniumhexafluorsilikat (hergestellt aus dem Um-  
setzungsprodukt aus Naphthylamin und Natriumnitrit in  
5 salzsaurer Lösung und Kopplung des erhaltenen Chlo-  
rides mit Kaliumhexafluorsilikat) und 25 Teilen  
Kryolith in einer Menge von ca. 80 g/m<sup>2</sup> Fläche ein-  
seitig beschichtet. Die Schichtdicke beträgt ca. 180  
10 µm.

Danach erfolgt der elektrostatische Auftrag von  
Edelkorund der Körnung 800. Das so behandelte Papier  
durchläuft eine Strahlungskammer eines Elektronen-  
beschleunigers mit angelegter Spannung von 300 keV mit  
15 einer Durchlaufzeit von 30 sec. Das so vorgehärtete  
Material wird mit einem Gemisch aus 100 Teilen des  
beschriebenen Phenolresols, 5 Teilen des beschriebenen  
Härters und 50 Teilen Kryolith über Walzenauftrag mit  
20 einer Auftragsmenge von 400 g/m<sup>2</sup> und einer Schicht-  
dicke von ca. 800 µm beleimt.

Das so vorbehandelte nicht gehärtete Schleifpapier  
durchläuft die Strahlungskammer mit einer Gesamt-  
25 aufenthaltsdauer von 2 min bei einer angelegten  
Spannung von 400 keV. Oberflächenwasser wird danach  
durch Durchlaufen einer Vakuumkammer bei einer Tem-  
peratur von 60°C und einem angelegten Vakuum von ca.  
100 mbar entfernt. Danach wird das fertige Schleif-  
30 material geflext und konfektioniert. Die Schleif-  
leistung entspricht konventionell hergestellter  
handelsüblicher Ware.

1

5

10 RÜTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP -910-R

Patentansprüche

15

1. Strahlungshärtendes Bindemittel auf Basis eines Phenolresols, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Resol, eines Aryl- oder Arylalkyl-Oniumsalzes einer komplexen

20 Fluorsäure enthält.

25

2. Verfahren zur Herstellung von flächigen Gebilden, dadurch gekennzeichnet, daß eine ein Bindemittel aus Phenolresol und 0,5 - 5 Gew.-% eines Aryl- oder Arylalkyl-Oniumsalzes einer komplexen Fluorsäure enthaltende Schicht durch Bestrahlung mit Elektronen-, Röntgen- oder Gammastrahlen gehärtet wird.

30

35



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0168065

**Nummer der Anmeldung**

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

EP 85200321.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85200321.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl 4)
D, A	DE - A1 - 3 317 570 (CIBA-GEIGY AG) * Patentansprüche * -----	1, 2	C 08 L 61/10 C 08 J 3/28 // C 08 J 5/14 (C 08 L 61/10 C 08 K 5:49 C 08 K 5:54 C 08 K 5:55)
A	GB - A - 1 329 888 (KONSHIROKU PHOTO INDUSTRY CO. LTD.) * Patentansprüche* -----	1, 2	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int Cl 4)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patientenansprüche erstellt.

Recherchenort <b>WIEN</b>	Abschlußdatum der Recherche <b>30-09-1985</b>	Prüfer <b>PAMMINGER</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b>		<b>E</b> älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht werden soll <b>D</b> in der Anmeldung angeführtes Dokument <b>L</b> aus andern Gründen angeführtes Dokument
<b>X</b> von besonderer Bedeutung allein betrachtet <b>Y</b> von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie <b>A</b> technologischer Hintergrund <b>O</b> nichtschriftliche Offenbarung <b>P</b> Zwischenliteratur <b>T</b> der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		<b>A</b> Mitglied der gleichen Patentfamilie, überlappendes Dokument

卷之三

cn 0 168 085 A1